

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

10/532746

(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048082 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 15/08 (KIKUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県 大津市 比叡辻 2-15-1-203 Shiga (JP). 長谷直樹 (HASE, Naoki) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県 大津市 比叡辻 2-5-8-105 Shiga (JP). 辻宏之 (TSUJI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒520-0103 滋賀県 大津市 木の岡町 24-7-106 Shiga (JP). 伏木 八洲男 (FUSHIKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒607-8084 京都府 京都市 山科区竹鼻立原町 5-5-6 19 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013010
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-346274 2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) JP
特願 2003-316851 2003 年 9 月 9 日 (09.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (74) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 菊池 剛
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HEAT-RESISTANT FLEXIBLE LAMINATE AND HEAT-RESISTANT FLEXIBLE LAMINATE PRODUCED THEREBY

(54) 発明の名称: 耐熱性フレキシブル積層板の製造方法およびこれにより製造される耐熱性フレキシブル積層板

(57) Abstract: A process for producing a heat-resistant flexible laminate, wherein not only poor appearance but also occurrence of dimensional change can be effectively avoided; and a heat-resistant flexible laminate produced thereby. In the step of bonding together a heat-resistant adherent material and a metal foil by thermal laminating, a film protection material is disposed between, at the time of thermal laminating, a pressurized surface and the metal foil. At the bonding, the linear expansion coefficients at 200 to 300°C of the heat-resistant adherent material and film protection material are within the range of linear expansion coefficient of the metal foil ± 10 ppm/°C. As a result, not only can the occurrence of poor appearance be effectively avoided but also the dimensional change after etching can be satisfactory.

(57) 要約: 外観不良だけでなく、寸法変化の発生も有効に回避することのできる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法および耐熱性フレキシブル積層板を提供する。耐熱性接着材料と金属箔とを熱ラミネートにより貼り合わせる工程において、熱ラミネート時の加圧面と金属箔との間に、フィルム状の保護材料を配置する。このとき、上記耐熱性接着材料および保護材料は、200~300°Cの温度範囲内における線膨張係数が、上記金属箔の線膨張係数の ± 10 ppm/°Cの範囲内にある。これにより、外観不良の発生を有効に回避できるだけでなく、エッチング後の寸法変化性も良好にすることができる。

明 細 書

耐熱性フレキシブル積層板の製造方法およびこれにより製造される耐熱性フレキシブル積層板

技術分野

- 5 本発明は、耐熱性フレキシブル積層板の製造方法およびこれにより得られる耐熱性フレキシブル積層板に関するものであり、特に、熱ラミネート時に用いられる保護材料および接着材料の線膨張係数を規定することにより、ラミネート時に、シワ等の外観不良の発生を回避し、エッチング前後の寸法安定性を向上させることができる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法と、この製造方法により得られる耐熱性フレキシブル積層板に関するものである。
- 10

背景技術

- 15 近年、エレクトロニクス製品の軽量化、小型化、高密度化にともない、各種プリント基板の需要が伸びているが、中でも、フレキシブル積層板（フレキシブルプリント配線板（FPC）等とも称する）の需要が特に伸びている。フレキシブル積層板は、絶縁性フィルム上に金属箔からなる回路が形成された構造を有している。

- 20 上記フレキシブル積層板は、一般に、各種絶縁材料により形成され、柔軟性を有する絶縁性フィルムを基板とし、この基板の表面に、各種接着材料を介して金属箔を加熱・圧着することにより貼りあわせる方法により製造される。上記絶縁性フィルムとしては、ポリイミドフィルム等

が好ましく用いられる。

上記金属箔を貼りあわせる方法としては、プレス法や連続的に熱ラミネートする方法（熱ラミネート法）が用いられる。プレス法では、多段プレスや真空プレス等が用いられ、熱ラミネート法では、熱ロールラミネート装置またはダブルベルトプレス装置等が用いられる。生産性の点から見れば、熱ラミネート法をより好ましく用いることができる。

上記熱ラミネート法としては、用いられる接着材料によって適切な条件が設定される。上記接着材料として、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を接着材料に用いる場合は、通常、熱ラミネート時の加熱温度（加圧加熱成形温度）は200℃未満である（日本国公開公報である特開平9-199830号公報（平成9(1997)年7月31日公開）・特開平10-235784号公報（平成10(1998)年9月8日公開）参照）。また、上記接着材料として、熱可塑性ポリイミド等の熱融着型の材料を用いる場合は、上記加熱温度は、通常、200℃以上の高温とする必要がある。これは、熱融着性を発現させるためである。

ここで、上記加熱温度が200℃未満であれば、被積層材料すなわち絶縁性フィルム、金属箔、および接着材料に加えられる熱応力も小さくなる。そのため、得られるフレキシブル積層板においては、熱ラミネート時のシワ等の外観不良は発生しにくい。これに対して、上記加熱温度が200℃以上となると、被積層材料の熱膨張・熱収縮の変化が大きくなる。そのため、ラミネートされて得られた積層板（絶縁性フィルム／接着材料／金属箔の積層構造を含む積層体）にシワ等の外観不良が発生しやすいという問題が生じる。

そこで、接着材料として熱可塑性ポリイミドを用いる場合、熱ラミネ

一ト時の加圧面と金属箔との間に保護材料を配置することによって、上記外観不良を改良する技術が提案されている（日本国公開公報である特開2001-310344号公報（平成13(2001)年11月6日公開）参照）。この技術では、金属箔の外側に上記保護材料を配して被積層材料を熱ラミネートするため、熱ラミネート後の熱可塑性ポリイミドに生じる面方向の動きが、上記保護材料によって抑制される。その結果、熱可塑性ポリイミドの動きが制限されてシワ等の外観不良の発生を抑えることが可能となる。

しかしながら、上記保護材料を配置する技術は、外観不良の発生を有効に抑えることが可能であるものの、得られる積層体に生じる寸法変化を有効に抑えるには未だ不十分な点を残すという課題を有している。

具体的には、上記被積層材料の熱膨張・熱収縮は、上記外観不良だけでなく、冷却後の積層体に残留応力を発生させる原因となる。この残留応力は、金属箔をエッチングして所定のパターンに形成された配線や回路を形成する際に寸法変化となって現れる。

近年、電子機器の小型・軽量化を達成するために、基板に設けられる配線は微細化が進んでおり、実装する部品も小型化、高密度化されたものが搭載される。そのため、微細な配線を形成した後の寸法変化が大きくなると、設計段階での部品搭載位置からずれて、部品と基板とが良好に接続されなくなるという問題が生じる。

このように、熱ラミネート時の被積層材料の熱膨張・熱収縮は寸法変化にも大きな影響を及ぼす。これに対して、上記保護材料を配置する技術では、熱可塑性ポリイミドの動きを制限して外観不良を回避することは可能となっても、熱ラミネート後の残留応力の発生を有効に回避する

ことは困難であった。その結果、得られるフレキシブル積層板には、エッチング後に寸法変化が生じてしまう。

発明の開示

- 5 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、その目的は、外観不良だけでなく、寸法変化の発生も有効に回避することのできる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法と、この製造方法によって得られる高品質な耐熱性フレキシブル積層板を提供することにある。

- 10 本発明者らは、上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、上記保護材料の線膨張係数を、被積層材料、特に、金属箔や接着材料（熱可塑性ポリイミド等）の線膨張係数と同程度に設定することにより、外観不良も寸法変化も有効に回避することが可能であることを独自に見出し、本発明を完成させるに至った。

- 15 すなわち、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法は、耐熱性接着材料と金属箔とを熱ラミネートにより貼り合わせる工程を含む耐熱性フレキシブル積層板の製造方法であって、熱ラミネート時の加圧面と金属箔との間に、フィルム状の保護材料を配置するとともに、上記金属箔の線膨張係数を α_0 とした場合に、上記耐熱性接着材料および保護材料の200～300℃の温度範囲内における線膨張係数が、 α_0
20 $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内にあることを特徴としている。

上記製造方法においては、上記熱ラミネートが、連続的に加熱および圧着が可能な熱ラミネート装置を用いて実施されることが好ましい。また、上記耐熱性接着材料の接着層が、熱可塑性ポリイミド樹脂を主成分とすることが好ましく、上記保護材料が、非熱可塑性のポリイミドフィ

ルムからなり、その厚みが $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、上記金属箔が銅箔であることが好ましい。

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板は、上記製造方法により得られるものであり、エッチングにより金属箔の少なくとも一部を除去する前後の寸法変化率が $\pm 0.05\%$ の範囲内にあることが好ましい。

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法およびこれにより得られる耐熱性フレキシブル積層板によれば、フレキシブル積層板を構成する保護材料、耐熱性接着材料、および金属箔の線膨張係数を、何れも同程度に合わせることになるので、保護材料および耐熱性接着材料に残留応力が発生することが回避される。そのため、耐熱性フレキシブル積層板に外観不良が発生することを有効に回避できるだけでなく、エッチング後の寸法変化率も十分に小さいものとすることができる。その結果、得られる耐熱性フレキシブル積層板は、寸法安定性が良好であるため、小型化、高密度化された電子機器の配線板等として特に好適に用いることができるという効果を奏する。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明にかかるフレキシブル積層板の製造方法は、耐熱性接着材料と金属箔とを貼り合わせる工程において、加圧面と金属箔との間に保護材

料を配置するとともに、上記耐熱性接着材料および保護材料の200～300℃の範囲内における線膨張係数を、上記金属箔における線膨張係数の-10～+10ppm/℃の範囲内となるように設定する。これにより、熱ラミネート時の加熱-冷却サイクルにおける残留応力の発生を抑えることができ、熱ラミネート後の外観が良く、さらに寸法変化率が低いフレキシブル積層板を得ることができる。

<耐熱性フレキシブル積層板>

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板は、後に詳述する、本発明にかかる製造方法により得られるものであり、基板上に接着材料を介して金属箔が積層されている構造を含み、基板および接着材料が耐熱性を有している積層体であれば特に限定されるものではない。換言すれば、その構造中に、耐熱性を有する基板/耐熱性を有する接着材料/金属箔の積層構造を含んでいる積層体であればよく、他の層が含まれていてもよい。なお、ここでいう耐熱性フレキシブル積層体における「耐熱性」とは、200℃以上での使用に耐え得る性質を意味する。

耐熱性を有する基板としては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐え得るものであり、かつ、柔軟性や可撓性を有する基板であればよいが、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板は、電子・電気機器用途（部品も含む）に好適に用いることができるので、絶縁性を有することが非常に好ましく、フィルム状であることが非常に好ましい。絶縁性を有するフィルム（絶縁性フィルムと称する）としては、一般的には、各種樹脂フィルムを好適に用いることができ、特に限定されるものではないが、優れた耐熱性を発揮することができ、その他の物性も優れているポリイミドフィルムが好ましく用いられる。

金属箔としては特に限定されるものではないが、電子機器・電気機器用途に耐熱性フレキシブル積層板を用いる場合には、銅および銅合金、ステンレス鋼およびその合金、ニッケルおよびニッケル合金（４２合金も含む）、アルミニウムまたはアルミニウム合金等からなる箔を挙げる
5 ことができる。一般的なフレキシブル積層板では、圧延銅箔、電解銅箔といった銅箔が多用される。なお、これら金属箔の表面には、防錆層や耐熱層あるいは接着層が塗布されていてもよい。また、上記金属箔の厚みについては特に限定されるものではなく、その用途に応じて、十分な機能が発揮できる厚みであればよい。

10 <耐熱性接着材料>

耐熱性を有する接着材料（耐熱性接着材料と称する）としては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐え得るものであり、かつ、上記絶縁性フィルムに金属箔を貼り合わせることでできる接着性を有しており、さらに、後述するように線膨張係数が規定されているものであれば特に限定さ
15 れるものではない。具体的には、例えば、熱可塑性樹脂フィルム等の熱融着性の接着シート（熱融着シートと称する）、熱可塑性樹脂含浸紙、熱可塑性樹脂含浸ガラスクロス等が挙げられる。中でも、フレキシブル積層板用としては、熱可塑性樹脂フィルム、または熱融着性の接着シートが好ましく用いられる。

20 上記耐熱性接着材料に用いられる熱可塑性樹脂としては、耐熱性を有していれば特に限定されるものではないが、例えば、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等を挙げることもできる。中でも、熱可塑性ポリイミド、または熱可塑性ポリエステルイミドが特に好適に用いられる。

上記耐熱性接着材料のうち、熱融着シートは、熱によって接着性を発現する材料からなり、シート状に形成されているものであれば特に限定されるものではないが、本発明では、上記耐熱性を有する熱可塑性樹脂を50%以上含有していることが好ましい。

5 上記熱融着シートの具体的な例としては、上述したように熱可塑性樹脂フィルムを挙げることができる。熱可塑性樹脂フィルムは、熱を加えることにより、熔融して被着面の凹凸にかみ込むことが可能になっており、冷却して流動性を失うことで接着できるものである。本発明で用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、上記耐熱性を有する熱可塑性樹脂をフィルム状に成形してなるものであれば特に限定されるものではない。
10 また、このときにフィルムの厚みや成形条件等も特に限定されるものではなく、十分な接着性を発揮し得ることができるのであれば、どのような方法を用いてもよい。

 上記熱融着シートの他の例としては、上記耐熱性を有する熱可塑性樹脂を50%以上含有しており、さらに熱硬化性樹脂を含むフィルム（便宜上、熱可塑性－硬化性樹脂フィルムと称する）を挙げることができる。
15 すなわち、本発明では、熱融着シートとして、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂等を配合してなる熱可塑性－硬化性樹脂フィルムを用いることができる。エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂も、熱を加えることによって
20 熔融し、被着面の凹凸にかみ込み、その後架橋により硬化することで接着する。

 本発明で用いられる熱可塑性－硬化性樹脂フィルムとしては、上記各樹脂を含む樹脂組成物をフィルム状に成形してなるものであれば特に限定されるものではない。また、このときにフィルムの厚みや成形条件等

も特に限定されるものではなく、十分な接着性を発揮し得ることができるのであれば、どのような方法を用いてもよい。

5 なお、上記熱融着シートには、各種特性を向上させるために、種々の添加剤が配合されていてもよい。この添加剤の配合量も特に限定されるものではなく、十分な接着性を発揮し得ることができる範囲内であればよい。また、各種添加剤を加えた場合であっても、熱融着シートの厚みや成形条件等も特に限定されるものではなく、十分な接着性を発揮し得ることができるのであれば、どのような方法を用いてもよい。

10 上記耐熱性樹脂材料の構造についても、特に限定されるものではなく、ある程度の剛性と十分な絶縁性および接着性とを有していれば、一層の接着層（例えば、熱融着シートのみ）からなってもよい。また、接着層のみのときに剛性が不十分である場合には、中心部に剛性のあるフィルム状またはシート状の材料（コアフィルムと称する）を配置して、その両面に接着層を積層してなる三層構造（接着層／コアフィルム／
15 接着層）の積層体として、これを耐熱性樹脂材料としてもよい。

 このとき用いられる上記コアフィルムとしては、例えば、非熱可塑性のポリイミドフィルムを好ましく用いることができる。なお、ここで言う「非熱可塑性」とは、熱ラミネート工程における加熱でも容易に軟化したり融解したりせず、十分に形状保持することができる性質を指し、
20 例えば、熱硬化性等の性質に限定されるものではない。

 したがって、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板では、上述した絶縁性フィルム（ポリイミドフィルム等）を上記中心材料として用い、その両面に接着層を形成して耐熱性樹脂材料として用いてもよい。つまり、本発明では、上記絶縁性フィルムと耐熱性樹脂材料とが兼用され

た積層体を用いてもよい。また、この積層体は三層構造に限定されるものではなく、耐熱性フレキシブル積層板の用途に応じて、他の層を含む四層構造以上の積層体であってもよい。

このように、本発明における耐熱性接着材料では、接着層が、熱可塑性樹脂、特に好ましくは熱可塑性ポリイミド樹脂を主成分とするようになっていればよく、その形状は単層構造でもよいし、三層構造以上の積層体でもよい。さらには、用途に応じて、二種類の接着層を積層してなる積層体であっても構わない。また、上記接着層は上述した熱可塑性樹脂を少なくとも含んでいればよいが、もちろん上記のように他の成分を含んでいてもよい。他の成分の具体的な例や配合量・配合条件等は特に限定されるものではなく、接着層の接着性に悪影響を及ぼさないようになっていればよい。

なお、以下の説明では、耐熱性接着材料として、絶縁性フィルムと耐熱性樹脂材料とが兼用された積層体を例に挙げて説明する。したがって、本実施の形態や後述の実施例における記載では、文脈に応じて、「耐熱性接着材料」を「絶縁フィルム」に置き換えることが可能である。

上記耐熱性接着材料の製造方法（作製方法）についても特に限定されるものではないが、耐熱性接着材料が接着層一層からなる場合（例えば、熱融着シートのみの場合）には、熱可塑性樹脂またはこれを含む樹脂組成物をベルトキャスト法や押出法等により製膜することによって得られる。また、耐熱性接着材料が上記三層構造の積層体である場合には、コアフィルムの両面に接着層を、片面ずつ、もしくは両面同時に形成する方法が挙げられる。

上記接着層を形成する方法としては、特に限定されるものではないが

、熱可塑性樹脂またはこれを含む樹脂組成物を有機溶媒に溶解または分散して樹脂溶液を調製し、これをコアフィルムの表面に塗布して乾燥する方法や、熱可塑性樹脂またはこれを含む樹脂組成物からなるフィルムやシートを成形し、これをコアフィルムの表面に貼り合わせる方法等が
5 挙げられる。あるいは、接着層／コアフィルム／接着層のそれぞれの樹脂を共押出しして、実質的に一工程で積層体を製膜する方法であってもよい。

また、熱可塑性樹脂として熱可塑性ポリイミドを用いる場合には、熱可塑性ポリイミドを用いて上記樹脂溶液を調製してコアフィルムの表面
10 に塗布してもよいが、熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸（ポリアミック酸）の溶液を調製して、これをコアフィルムの表面に塗布し、次いでイミド化してもよい。このときのポリアミド酸の合成やポリアミド酸のイミド化の条件等については特に限定されるものではなく、従来公知の原料や条件等を用いることができる（例えば、後述する実
15 施例参照）。また、ポリアミド酸溶液には、用途に応じて他の材料を含んでいてもよい。

<耐熱性フレキシブル積層板の製造方法>

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法は、少なくとも、耐熱性接着材料と金属箔とを熱ラミネートにより貼り合わせる工程を含んでおり、この工程において、熱ラミネート時の加圧面と金属箔との間に、フィルム状の保護材料を配置するようになっている。なお、耐熱性接着材料と金属箔とを熱ラミネートにより貼り合わせる工程を、以下、熱ラミネート工程と称する。

上記熱ラミネート工程では、連続的に被積層材料を加熱しながら加圧

してラミネートする（圧着する）ことが可能な熱ラミネート装置を用いればよく、その具体的な装置構成は特に限定されるものではない。上記熱ラミネート工程を実施する手段（熱ラミネート手段）の具体的な構成は特に限定されるものではない。

5 上記熱ラミネート手段における被積層材料の加熱方式は特に限定されるものではなく、熱媒循環方式、熱風加熱方式、誘導加熱方式等、所定の温度で加熱し得る従来公知の方式を採用した加熱手段を用いることができる。同様に、上記熱ラミネート手段における被積層材料の加圧方法
10 も特に限定されるものではなく、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等、所定の圧力を加えることができる従来公知の方式を採用した加圧手段を用いることができる。

 上記熱ラミネート工程における加熱温度、すなわちラミネート温度は、耐熱性接着材料のガラス転移温度（ T_g ）+ 50℃以上の温度であることが好ましく、耐熱性接着材料の $T_g + 100℃$ 以上がより好ましい
15 。 $T_g + 50℃$ 以上であれば、耐熱性接着材料と金属箔とを良好に熱ラミネートすることができる。また、 $T_g + 100℃$ 以上であれば、ラミネート速度を上昇させて、その生産性をより向上させることができる。

 上記熱ラミネート工程におけるラミネート速度は、0.5 m/分以上であることが好ましく、1.0 m/分であることがより好ましい。0.5 m/分以上であれば、十分な熱ラミネート加工が可能になり、1.0 m/分以上であれば、生産性をより一層向上することができる。
20

 上記熱ラミネート工程における圧力、すなわちラミネート圧力は、高ければ高いほど、ラミネート温度を低く、かつ、ラミネート速度を速くすることができる利点があるが、一般に、ラミネート圧力が高すぎると

得られる積層板の寸法変化が悪化する傾向がある。また、逆に、ラミネート圧力が低すぎると、得られる積層板の金属箔の接着強度が低くなる。そのため、ラミネート圧力は、 $49 \sim 490 \text{ N/cm}$ ($5 \sim 50 \text{ kgf/cm}$) の範囲内であることが好ましく、 $98 \sim 294 \text{ N/cm}$ ($10 \sim 30 \text{ kgf/cm}$) の範囲内であることがより好ましい。この範囲内であれば、ラミネート温度、ラミネート速度およびラミネート圧力の3条件を良好なものにすることができ、生産性をさらに一層向上することができる。

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法では、上述したように、連続的に被積層材料を加熱しながら圧着する熱ラミネート装置を用いればよいが、この熱ラミネート装置では、熱ラミネート手段の前段に、被積層材料を繰り出す被積層材料繰出手段を設けてもよいし、熱ラミネート手段の後段に、被積層材料を巻き取る被積層材料巻取手段を設けてもよい。これら手段を設けることで、上記熱ラミネート装置の生産性をより一層向上することができる。上記被積層材料繰出手段および被積層材料巻取手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、耐熱性接着材料や金属箔、あるいは、得られる積層板を巻き取ることのできる公知のロール状巻取機等を挙げることができる。

さらに、保護材料を巻き取ったり繰り出したりする保護材料巻取手段や保護材料繰出手段を設けると、より好ましい。これら保護材料巻取手段・保護材料繰出手段を備えていれば、熱ラミネート工程で、一度使用された保護材料を巻き取って繰り出し側に再度設置することで、保護材料を再使用することができる。また、保護材料を巻き取る際に、保護材料の両端部を揃えるために、端部位置検出手段および巻取位置修正手段

を設けてもよい。これによって、精度よく保護材料の両端部を揃えて巻き取ることができるので、再使用の効率を高めることができる。なお、これら保護材料巻取手段、保護材料繰出手段、端部位置検出手段および巻取位置修正手段の具体的な構成は特に限定されるものではなく、従来公知の各種装置を用いることができる。

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法には、上記熱ラミネート工程以外の工程を含んでいてもよい。例えば、熱ラミネート工程の後に金属箔をエッチングしてパターン配線を形成する工程（エッチング工程と称する）も本発明に含めてよい。また、必要に応じて、金属箔や耐熱性基板、耐熱性接着材料以外の層を積層する工程を含めてもよい。

<保護材料>

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法では、熱ラミネート工程において、熱ラミネート手段における加圧面と金属箔との間に保護材料を配置する。

上記保護材料としては、熱ラミネート工程の加熱温度に耐え得るものであり、後述するように線膨張係数を規定する以外は特に限定されるものではない。例えば、熱ラミネート時の加熱温度が250℃である場合には、非熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性プラスチックフィルム；銅箔、アルミニウム箔、SUS箔等の金属箔；等を好適に用いることができる。中でも、その優れた物性等からポリイミドフィルムがより好ましく用いられる。

上記保護材料はフィルム状またはシート状であれば特に限定されるものではないが、熱ラミネート工程の後に、得られる積層板に生ずるシワ

の形成を抑制するためには、ある程度の厚みを有することが好ましい。例えば、一般に市販されている非熱可塑性ポリイミドフィルムを保護材料として使用する場合には、その厚みが75 μm 以上であることが好ましい。

5 熱ラミネート工程により得られた積層板にシワ等の外観不良が発生する原因についてより詳細に説明する。例えば、熱ロールタイプの熱ラミネート装置によって金属箔および熱可塑性ポリイミドフィルム（耐熱性接着材料）を熱ラミネートする場合、プレスロール間を通過することで、金属箔および熱可塑性ポリイミドフィルムとが貼り合わされる。

10 ここで、熱ラミネートの時点では、金属箔も熱可塑性ポリイミドフィルムも熱によって膨張した状態にある。しかしながら、金属箔の線膨張係数よりも熱可塑性ポリイミドの線膨張係数の方が一般的に大きい。そのため、熱可塑性ポリイミドフィルムは、金属箔より面方向に大きく伸びた状態で、当該金属箔に積層されている。それゆえ、冷却時には熱可
15 塑性ポリイミドフィルムは金属箔よりも面方向に大きく縮む（面方向に動きが生じる）ことになる。その結果、得られる積層板には幅方向にシワを生じる。

本発明では、冷却に伴って、熱可塑性ポリイミドフィルム等の耐熱性接着材料における面方向の動きを保護材料によって抑制する。それゆえ
20 、非熱可塑性ポリイミドフィルムの場合、厚みが75 μm 未満であれば、十分な強度を発揮できないため、シワの発生を有効に回避できなくなるおそれがある。なお、厚みの上限については特に限定されるものではなく、取扱性やコストの点から適宜決定される。

また、金属箔についても、適当な強度を発揮できる程度の厚みを有し

ていけばよい。具体的な厚みについては、金属の種類等に応じて適宜決定されるものであり、特に限定されるものではない。

上記保護材料は、加熱時にある程度の堅さ（剛性）を保持していないと、保護材料としての役割を担うことができない。それゆえ、保護材料
5 における加熱時の引張弾性率は、 490 N/mm^2 （ 50 kgf/mm^2 ）以上であることが好ましい。

＜耐熱性接着材料および保護材料の線膨張係数＞

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層体の製造方法においては、金属箔の線膨張係数を基準として、上記耐熱性接着材料および保護材料の
10 線膨張係数を所定の範囲内に規定している。なお、説明の便宜上、耐熱性接着材料および保護材料をまとめて被積層材料と称する場合がある。

具体的には、金属箔の線膨張係数を α_0 とした場合に、耐熱性接着材料および保護材料の $200\sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲内における線膨張係数は、これら被積層材料としてどのような組成、構造、作成方法を採用した
15 場合であっても、 $\alpha_0 \pm 10\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内となっており、 $\alpha_0 \pm 5\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内となっていることがより好ましい。

換言すれば、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲内において、耐熱性接着材料の線膨張係数を α_1 とし、保護材料の線膨張係数を α_2 とした場合、これら線膨張係数 α_1 および α_2 は、次式（11）および（12）に示す範囲内
20 となればよく、次式（13）および（14）に示す範囲内となることが好ましい。

$$\alpha_0 - 10\text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \alpha_1 \leq \alpha_0 + 10\text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad \dots (11)$$

$$\alpha_0 - 10\text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \alpha_2 \leq \alpha_0 + 10\text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad \dots (12)$$

$$\alpha_0 - 5\text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \alpha_1 \leq \alpha_0 + 5\text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad \dots (13)$$

$$\alpha_0 - 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \alpha_2 \leq \alpha_0 + 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \quad \dots (14)$$

例えば、金属箔として線膨張係数が $19 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の銅箔を用いた場合、耐熱性接着材料の線膨張係数 α_1 は、 $9 \sim 29 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内であればよく、 $14 \sim 24 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。

5 同様に、保護材料の線膨張係数 α_2 も、 $9 \sim 29 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内であればよく、 $14 \sim 24 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。

上記被積層材料の線膨張係数を上記範囲内に規定することによって、得られる耐熱性フレキシブル積層板に、シワ等の外観不良が発生することを回避できるだけでなく、エッチング時の寸法変化の発生も有効に回避することができる。

耐熱性接着材料および保護材料の線膨張係数と金属箔の線膨張係数との差が、上記範囲から外れると、上記被積層材料に残留応力が発生し、エッチング後の寸法変化率が大きくなってしまう。具体的には、熱ラミネート時には、被積層材料に対して加熱および冷却が一定の周期で加えられる（これを加熱－冷却サイクルと称する）。この加熱－冷却サイクルによって、耐熱性接着材料や保護材料と金属箔との間に、熱膨張・熱収縮の度合いに差が生じるため、耐熱性接着材料や保護材料に残留応力が発生することになる。

本発明者らが鋭意検討した結果、前述した特許文献3の技術を用いた場合、保護材料として、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲内における線膨張係数が $100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である保護材料を、加圧面と金属箔との間に配置することにより、外観不良の発生が改善されることが明らかとなった。

さらに、本発明者らは、エッチング時の寸法変化も回避するために鋭

意検討した結果、保護材料だけでなく耐熱性接着材料についても線膨張係数を規定するとともに、これら被積層材料の線膨張係数については、金属箔の線膨張係数に対する比率も規定することが有効であることを独自に見出した。それゆえ、本発明を用いれば、高品質の耐熱性フレキシブル積層板を製造することができる。

上記線膨張係数の測定方法は特に限定されるものではなく、耐熱性接着材料、保護材料、または金属箔において、温度変化1℃当たりの単位長さ当たりにおけるこれら材料の長さの可逆的変化を測定できる方法であれば従来公知のどのような方法でも用いることができる。また、測定した線膨張係数は、そのまま評価に用いてもよいし、平均値を算出する等必要に応じて加工して評価に用いてもよい。例えば、後述する実施例では、昇温速度10℃/分にて、10℃から330℃までの温度範囲で測定した後、200～300℃の範囲内の平均値を求め、この平均値を評価に用いている。

上記被積層材料における線膨張係数の制御方法については、特に限定されるものではない。例えば、耐熱性接着材料については、例えば、フィラーの投入、多層構造の厚み比を調整する等の方法が挙げられる。また、上記範囲内の線膨張係数を示す市販の熱融着シートを適宜選択してもよい。同様に、保護材料についても、上記範囲内の線膨張係数を示す市販のポリイミドフィルム等を選択すればよい。

<エッチング前後の寸法変化率>

本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板においては、エッチングによって金属箔の少なくとも一部を除去する前後の寸法変化率が±0.05%の範囲内にあることが非常に好ましい。寸法変化率は、通常、エッ

チング工程前の耐熱性フレキシブル積層板における所定の寸法およびエッチング工程後の所定の寸法の差分と、上記エッチング工程前の所定の寸法との比で表される。

寸法変化率がこの範囲内から外れると、耐熱性フレキシブル積層板において、微細な配線を形成した後の寸法変化が大きくなってしまい、設計段階での部品搭載位置からずれることになる。その結果、実装する部品と基板とが良好に接続されなくなるおそれがある。換言すれば、寸法変化率が上記範囲内であれば、実質的にエッチング時に寸法変化が生じていないと見なすことが可能になる。

上記寸法変化率の測定方法は特に限定されるものではなく、耐熱性フレキシブル積層板において、エッチング工程の前後に生じる寸法の増減を測定できる方法であれば、従来公知のどのような方法でも用いることができる。

ここで、寸法変化率の測定は、熱ラミネート工程を連続的に行う際の進行方向（MD）および幅方向（TD、MDに対して垂直の方向）の双方について測定することが必須となる。連続的にラミネートする場合、MD方向およびTD方向では環境が異なるので（例えば、張力のかかり方等）、熱膨張・収縮の度合いに差が現れ、寸法変化率も異なる。したがって、寸法変化率の小さい材料では、MD方向およびTD方向の双方ともに変化率が小さいことが要求される。このように、MD・TD方向の双方について寸法変化率を測定すれば、耐熱性フレキシブル積層板の寸法安定性をより明確に評価することができる。

なお、寸法変化率を測定する際のエッチング工程の具体的な条件は特に限定されるものではない。すなわち、金属箔の種類や形成されるパタ

20

ーン配線の形状等に応じてエッチング条件は異なるので、本発明において寸法変化率を測定する際のエッチング工程の条件は従来公知のどのような条件であってもよい。本発明では、耐熱性フレキシブル積層板において、どのようなエッチング工程がなされても、寸法変化率が $-0.05 \sim +0.05\%$ の範囲内に入ればよい。

本発明にかかる製造方法によって得られる耐熱性フレキシブル積層板は、前述したように、金属箔をエッチングして所望のパターン配線を形成すれば、各種の小型化、高密度化された部品を実装したフレキシブル配線板として用いることができる。もちろん、本発明の用途はこれに限定されるものではなく、金属箔を含む積層体であれば、種々の用途に利用できることはいうまでもない。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例および比較例におけるフレキシブル積層板の線膨張係数、寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観は、次のようにして測定または評価した。

〔線膨張係数〕

耐熱性接着材料、保護材料、および金属箔の線膨張係数は、セイコーインスツルメント社製熱機械的分析装置、商品名：TMA (Thermomechanical Analyzer) 120Cにより、窒素気流下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、 10°C から 330°C までの温度範囲で測定した後、 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内の平均値を求めた。

〔寸法変化率〕

JIS C6481に基づいて、フレキシブル積層板に4つの穴を形

21

成し、各穴のそれぞれの距離を測定した。次に、エッチング工程を実施してフレキシブル積層板から金属箔を除去した後に、20℃60%RHの恒温室に24時間放置した。その後、エッチング工程前と同様に、上記4つの穴について、それぞれの距離を測定した。

- 5 金属箔除去前における各穴の距離の測定値を D_1 とし、金属箔除去後における各穴の距離の測定値を D_2 として、次式により寸法変化率を求めた。

$$\text{寸法変化率 (\%)} = \{ (D_2 - D_1) / D_1 \} \times 100$$

- 10 なお、上記寸法変化率は、熱ラミネート工程を連続的に行う際の進行方向(MD)および幅方向(TD、MDに対して垂直の方向)の双方について測定した。

〔金属箔の引き剥がし強度〕

- 15 JIS C6471の「6.5 引きはがし強さ」に従って、サンプルを作製し、5mm幅の金属箔部分を、180度の剥離角度、50mm／分の条件で剥離し、その荷重を測定した。

〔外観の評価〕

- 20 本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板または比較フレキシブル積層板としてCCLを製造し、このCCLを目視で確認した。シワ、うねり等の有無を確認した。シワ、うねり等が有れば×と評価し、無ければ外観不良が有効に回避されており○と評価した。

実施例1～5および比較例1～4において、耐熱性接着材料に用いられる熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、次の合成例1～3の何れかにしたがって合成した。

〔合成例1〕

22

容量1,000m l のガラス製フラスコに、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）を650 g、2，2’－ビス〔4－（4－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン（BAPP）を0.20モル仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら、3，3’，4，4’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）を0.07モル徐々に添加した。

続いて、フラスコ内の反応溶液に、3，3’，4，4’－エチレンジリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（TMEG）を0.12モル添加し、氷浴下で30分間攪拌した。0.01モルのTMEGを35 gのDMFに溶解したTMEG溶液を調製し、30分間の攪拌の後、フラスコ内の反応溶液の粘度に注意しながら、上記TMEG溶液を徐々に添加し、攪拌を行った。反応溶液の粘度が3,000 poiseに達したところで、TMEGの添加と攪拌とを停止し、ポリアミド酸溶液（1）を得た。

〔合成例2〕

容量1,000m l のガラス製フラスコに仕込むDMFを740 gとした点、BTDAに代えて2，2’－ビス（ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（ESDA）を0.07モル徐々に添加した点、並びに、0.01モルのTMEGを30 gのDMFに溶解してTMEG溶液を調製した点を除いては、前記合成例1と同様にしてポリアミド酸溶液（2）を調製した。

〔合成例3〕

容量1,000m l のガラス製フラスコに仕込むDMFを600 gとした点、BTDAに代えて3，3’，4，4’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）を0.18モル徐々に添加した点、最初に0.

23

12モルのTMEGを添加することに代えてTMEGを0.01モル添加した点、並びに、0.01モルのTMEGを20gのDMFに溶解してTMEG溶液を調製した点を除いては、前記合成例1と同様にしてポリアミド酸溶液(3)を調製した。

5 [実施例1]

前記合成例1で得られたポリアミド酸溶液(1)を固形分濃度10%になるまでDMFで希釈した。その後、ポリイミドフィルム(商品名アピカル17HP; 鐘淵化学工業社製)の両面に上記ポリアミド酸溶液を塗布した。このときのポリアミド酸溶液の塗布厚みは、イミド化後に得られる熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4 μ mとなる厚みとした。
10 塗布の後、120℃4分間の条件で加熱した後、380℃20秒間の条件で加熱して、ポリアミド酸塗布膜から有機溶媒を除去するとともにイミド化を行った。

これによって、熱可塑性ポリイミド層(接着層)/ポリイミドフィルム(コアフィルムまたは絶縁性フィルム)/熱可塑性ポリイミド層(接着層)の三層構造を有する耐熱性接着材料(1)を得た。この耐熱性接着材料(1)の200~300℃の温度範囲内における線膨張係数は20ppm/℃であった。
15

上記耐熱性接着材料(1)の両面に、厚み18 μ mの圧延銅箔(商品名BHY-22B-T; ジャパンエナジー社製、線膨張係数19ppm/℃)を配し、さらにその両側に保護材料として非熱可塑性ポリイミドフィルム(商品名アピカル125NPI; 鐘淵化学工業社製、線膨張係数16ppm/℃)を配して、熱ロールラミネート装置を用いて、ラミネート温度300℃、ラミネート圧力196N/cm(20kgf/cm²)
20

m)、ラミネート速度1.5m/分の条件で熱ラミネート工程を行い、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板(1)を製造した。

得られた耐熱性フレキシブル積層板(1)における寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表1に示す。

5 [実施例2]

前記合成例2で得られたポリアミド酸溶液(2)を用いて、前記実施例1と同様の操作を行い、三層構造の耐熱性接着材料(2)を得た。この耐熱性接着材料(2)の200~300℃の温度範囲内における線膨張係数は21ppm/℃であった。この耐熱性接着材料(2)の両面に、それぞれ前記実施例1と同種の圧延銅箔および保護材料(非熱可塑性ポリイミドフィルム)を配して、前記実施例1と同一の条件で熱ラミネート工程を行い、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板(2)を製造した。

得られた耐熱性フレキシブル積層板(2)における寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表1に示す。

[実施例3]

前記合成例3で得られたポリアミド酸溶液(3)を用いて、前記実施例1と同様の操作を行い、三層構造の耐熱性接着材料(3)を得た。この耐熱性接着材料(3)の200~300℃の温度範囲内における線膨張係数は20ppm/℃であった。この耐熱性接着材料(3)の両面に、それぞれ前記実施例1と同種の圧延銅箔および保護材料(非熱可塑性ポリイミドフィルム)を配して、ラミネート温度を380℃とした以外は実施例1と同じ条件で熱ラミネート工程を行い、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板(3)を製造した。

25

得られた耐熱性フレキシブル積層板（3）における寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表1に示す。

〔実施例4〕

前記実施例1で得られた耐熱性接着材料（1）の両面に、厚み12 μ mの電解銅箔（商品名3EC-VLP；三井金属鉱業製、線膨張係数18 ppm/°C）を配し、さらにその両側に保護材料として非熱可塑性ポリイミドフィルム（商品名アピカル75NPI；鐘淵化学工業社製、線膨張係数16 ppm/°C）を配して、前記実施例1と同一の条件で熱ラミネート工程を行い、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板（4）を製造した。

得られた耐熱性フレキシブル積層板（4）における寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表1に示す。

〔実施例5〕

前記合成例3で得られたポリアミド酸溶液（3）を固形分濃度10%になるまでDMFで希釈した。その後、ポリイミドフィルム（商品名アピカル7.5HP；鐘淵化学工業社製）の両面に上記ポリアミド酸溶液を塗布した。このときのポリアミド酸溶液の塗布厚みは、イミド化後に得られる熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが2.5 μ mとなる厚みとした。塗布の後、120°C4分間の条件で加熱した後、380°C20秒間の条件で加熱して、ポリアミド酸塗膜から有機溶媒を除去するとともにイミド化を行った。

これによって、熱可塑性ポリイミド層（接着層）／ポリイミドフィルム（コアフィルムまたは絶縁性フィルム）／熱可塑性ポリイミド層（接着層）の三層構造を有する耐熱性接着材料（4）を得た。この耐熱性接

着材料（４）の２００～３００℃の温度範囲内における線膨張係数は２
７ｐｐｍ／℃であった。

この耐熱性接着材料（４）の両面に、それぞれ前記実施例４と同種の
電解銅箔および保護材料（非熱可塑性ポリイミドフィルム）を配して、
５ ラミネート温度を３８０℃とした以外は実施例１と同じ条件で熱ラミネ
ート工程を行い、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板（５）を製
造した。

得られた耐熱性フレキシブル積層板（５）における寸法変化率、金属
箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表１に示す。

１０ 〔比較例１〕

前記実施例１で得られた耐熱性接着材料（１）の両面に、前記実施例
１と同種の圧延銅箔を配し、さらにその両側に保護材料として非熱可塑
性ポリイミドフィルム（商品名アピカル１２５ＡＨ；鐘淵化学工業社製
、線膨張係数４０ｐｐｍ／℃）を配して、前記実施例１と同一の条件で
１５ 熱ラミネート工程を行い、比較耐熱性フレキシブル積層板（１）を製造
した。すなわち、圧延銅箔（線膨張係数１９ｐｐｍ／℃）と保護材料と
の線膨張係数の差を２１ｐｐｍ／℃とした。

得られた比較耐熱性フレキシブル積層板（１）における寸法変化率、
金属箔の引き剥

２０ し強度および外観の測定または評価結果を表１に示す。

〔比較例２〕

ポリアミド酸溶液の塗布厚みを、イミド化後に得られる熱可塑性ポリ
イミド層の最終片面厚みが８μｍとなる厚みとした以外は、前記実施例
１と同様の操作を行い、三層構造の耐熱性接着材料（５）を得た。この

27

耐熱性接着材料（５）の $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内における線膨張係数は $32 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であった。

この耐熱性接着材料（５）の両面に、それぞれ前記実施例１と同種の圧延銅箔および保護材料（非熱可塑性ポリイミドフィルム）を配して、
5 前記実施例１と同一の条件で熱ラミネート工程を行い、比較耐熱性フレキシブル積層板（２）を製造した。すなわち、圧延銅箔（線膨張係数 $19 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ ）と耐熱性接着材料との線膨張係数の差を $13 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ とした。

得られた比較耐熱性フレキシブル積層板（２）における寸法変化率、
10 金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表１に示す。

〔比較例３〕

前記比較例２で得られた耐熱性接着材料（５）の両面に、それぞれ前記実施例１と同種の圧延銅箔および保護材料（非熱可塑性ポリイミドフィルム）を配して、ラミネート圧力 20 N/cm （ 2 kgf/cm ）とした以外は実施例１と同じ条件で熱ラミネート工程を行い、比較耐熱性
15 フレキシブル積層板（３）を製造した。すなわち、比較例２において寸法安定性を改善するために、ラミネート圧力を低くした。

得られた比較耐熱性フレキシブル積層板（３）における寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表１に示す。

〔比較例４〕

前記実施例１で得られた耐熱性接着材料（１）の両面に、前記実施例１と同種の圧延銅箔を配して、前記実施例１と同一の条件で熱ラミネート工程を行い、比較耐熱性フレキシブル積層板（４）を製造した。すな
20 わち、保護材料を用いずに熱ラミネート工程を行った。

得られた比較耐熱性フレキシブル積層板（４）における寸法変化率、金属箔の引き剥し強度および外観の測定または評価結果を表１に示す。

表 1

	寸法安定性 [%]		外観	接着強度 [N/cm (kgf/cm)]
	MD	TD		
実施例 1	-0.03	0.02	○	9.8 (1.0)
実施例 2	-0.02	0.02	○	9.8 (1.0)
実施例 3	-0.02	0.01	○	10.78 (1.1)
実施例 4	-0.03	0.03	○	11.76 (1.2)
実施例 5	-0.05	0.05	○	7.84 (0.8)
比較例 1	-0.15	0.10	○	9.8 (1.0)
比較例 2	-0.30	0.30	○	7.84 (0.8)
比較例 3	-0.03	0.02	○	2.94 (0.3)
比較例 4	-0.50	0.45	×	7.84 (0.8)

表１に示すように、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板は、高い接着強度を示すことはもちろん、熱ラミネート工程後の外観も、エッチング工程後の寸法安定性も良好であった。

これに対して、比較例１または比較例２に示すように、保護材料または接着材料の線膨張係数が金属箔の線膨張係数との間に大きく差が有る場合には、エッチング工程後の寸法安定性は低下した。この寸法安定性は、比較例３に示すように、熱ラミネート工程時のラミネート圧力を低くすることで改善することは可能であるものの、金属箔との接着強度が低下してしまうという問題を生じた。また、保護材料を用いない比較例４に関しては、外観も寸法安定性も双方ともに不良となった。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにする

ものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

5 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法を用いることによって、得られる耐熱性フレキシブル積層板は、金属箔の接着強度を高いものとすることができるとともに、外観およびエッチング前後の寸法安定性を良好なものとすることができる。それゆえ、本
10 発明にかかる耐熱性フレキシブル積層板は、寸法安定性が良好であるため、小型化、高密度化された電子機器の配線板等として特に好適に用いることができる。

したがって、本発明は、単に、積層板を製造する素材加工産業の分野だけでなく、各種の電子・電気機器やその部品を製造する産業分野に好
15 適に用いることができる。

30

請求の範囲

1. 耐熱性接着材料と金属箔とを熱ラミネートにより貼り合わせる工程を含む耐熱性フレキシブル積層板の製造方法であって、

5 熱ラミネート時の加圧面と金属箔との間に、フィルム状の保護材料を配置するとともに、

上記金属箔の線膨張係数を α_0 とした場合に、上記耐熱性接着材料および保護材料の200～300℃の温度範囲内における線膨張係数が、 $\alpha_0 \pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内にあることを特徴とする耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

2. 上記熱ラミネートは、連続的に加熱および圧着が可能な熱ラミネート装置を用いて実施されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

3. 上記耐熱性接着材料の接着層が、熱可塑性ポリイミド樹脂を主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

4. 上記保護材料が、非熱可塑性のポリイミドフィルムからなり、その厚みが75 μm 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

5. 上記金属箔が銅箔であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項の何れか1項に記載の耐熱性フレキシブル積層板の製造方法。

6. 請求の範囲第1項ないし第5項の何れか1項に記載の製造方法により得られる耐熱性フレキシブル積層板。

7. エッチングにより金属箔の少なくとも一部を除去する前後の寸法

変化率が±0.05%の範囲内にあることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の耐熱性フレキシブル積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B15/08, B29C65/02, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-310344 A (Kaneka Corp.), 06 November, 2001 (06.11.01), Claims & WO 01/32418 A1 Claims	1-7
A	JP 2001-270033 A (Ube Industries, Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 2001-105532 A (Du Pont-Toray Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-4055 A (Ube Industries, Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 5-347461 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 December, 1993 (27.12.93), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08 B29C65/02 H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-310344 A (鐘淵化学工業株式会社) 2001. 11. 06 特許請求の範囲 & WO 01/32418 A1 特許請求の範囲	1-7
A	JP 2001-270033 A (宇部興産株式会社) 2001. 10. 02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-105532 A (東レ・デュポン株式会社) 2001. 04. 17 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-4055 A (宇部興産株式会社) 1999. 01. 06	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行情若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 01. 2004

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史 印

4S

9446

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	特許請求の範囲(ファミリーなし) JP 5-347461 A (住友ベークライト株式会社) 1993.12.27 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-7